

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PCT/DE 03/02184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01R33/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01R G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, MEDLINE, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 146 166 A (BARTUSKA VICTOR J) 8 September 1992 (1992-09-08) column 4, line 42 - line 47 column 5, line 67 - column 7, line 19	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 3 512 078 A (HALL HUGH J) 12 May 1970 (1970-05-12) column 1, line 57 - line 67 column 3, line 67 - column 4, line 75	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 5 420 508 A (SMITH THOMAS B) 30 May 1995 (1995-05-30) column 5, line 37 - column 8, line 14	1,4-7,9, 10,12,13
A	US 5 237 276 A (CORY DAVID G) 17 August 1993 (1993-08-17) figures 2,5A-5D	1,4-7, 10,12-14
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2003

Date of mailing of the international search report

06/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Skalla, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. application No
PCT/DE 03/02184

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 34 544 A (BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK) 21 April 1994 (1994-04-21) column 4, line 55 - line 58 column 9, line 60 -column 10, line 14	1-3,8,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE 03/02184

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5146166	A	08-09-1992	NONE	
US 3512078	A	12-05-1970	DE 1773505 A1 FR 1571590 A GB 1182076 A	02-03-1972 20-06-1969 25-02-1970
US 5420508	A	30-05-1995	AU 7870794 A CA 2170040 A1 WO 9508776 A1	10-04-1995 30-03-1995 30-03-1995
US 5237276	A	17-08-1993	US 5200702 A EP 0516111 A1 EP 0502444 A2	06-04-1993 02-12-1992 09-09-1992
DE 4234544	A	21-04-1994	DE 4234544 A1 DE 59308538 D1 EP 0592816 A1 US 5397989 A	21-04-1994 18-06-1998 20-04-1994 14-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Internat. Aktenzeichen
 PCT/DE 03/02184

 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 G01R33/30

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 G01R G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandte Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, MEDLINE, EMBASE, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 146 166 A (BARTUSKA VICTOR J) 8. September 1992 (1992-09-08) Spalte 4, Zeile 42 - Zeile 47 Spalte 5, Zeile 67 - Spalte 7, Zeile 19	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 3 512 078 A (HALL HUGH J) 12. Mai 1970 (1970-05-12) Spalte 1, Zeile 57 - Zeile 67 Spalte 3, Zeile 67 - Spalte 4, Zeile 75	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 5 420 508 A (SMITH THOMAS B) 30. Mai 1995 (1995-05-30) Spalte 5, Zeile 37 - Spalte 8, Zeile 14	1,4-7,9, 10,12,13
A	US 5 237 276 A (CORY DAVID G) 17. August 1993 (1993-08-17) Abbildungen 2,5A-5D	1,4-7, 10,12-14
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2003

 Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Skalla, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat.

Viterzeichen

PCT/DE 03/02184

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 34 544 A (BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK) 21. April 1994 (1994-04-21) Spalte 4, Zeile 55 - Zeile 58 Spalte 9, Zeile 60 - Spalte 10, Zeile 14	1-3,8,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Patenzzeichen

PCT/DE 03/02184

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5146166	A	08-09-1992	KEINE
US 3512078	A	12-05-1970	DE 1773505 A1 02-03-1972 FR 1571590 A 20-06-1969 GB 1182076 A 25-02-1970
US 5420508	A	30-05-1995	AU 7870794 A 10-04-1995 CA 2170040 A1 30-03-1995 WO 9508776 A1 30-03-1995
US 5237276	A	17-08-1993	US 5200702 A 06-04-1993 EP 0516111 A1 02-12-1992 EP 0502444 A2 09-09-1992
DE 4234544	A	21-04-1994	DE 4234544 A1 21-04-1994 DE 59308538 D1 18-06-1998 EP 0592816 A1 20-04-1994 US 5397989 A 14-03-1995

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005952 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01R 33/30**

FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE2003/002184**

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2003 (01.07.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **VOLKE, Frank** [DE/DE]; Wolfshohlstrasse 44, 66386 St. Ingberg (DE).
BENECKE, Martin [DE/DE]; Föhrenweg 4, 66424 Homburg (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(74) **Anwalt: GAGEL, Roland**; Landsberger Str. 480a, 81241 München (DE).

(30) Angaben zur Priorität:
102 30 196.4 5. Juli 2002 (05.07.2002) **DE**

(81) **Bestimmungsstaat (national): US.**

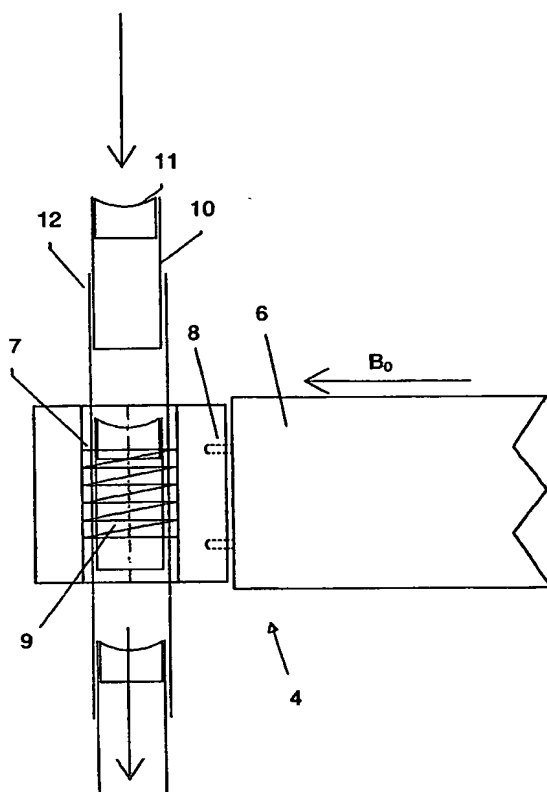
(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HIGH RESOLUTION NMR PROBE HEAD FOR SMALL SAMPLE VOLUMES AND METHOD FOR OPERATING THE SAME

(54) Bezeichnung: HOCHAUFLÖSENDE NMR-PROBENKOPF FÜR GERINGE PROBENVOLUMINA SOWIE VERFAHREN ZUM BETRIEB



(57) Abstract: The invention relates to a probe head for NMR measurements, in addition to a method for operating said probe head. The probe head has a support body (6), which bears a solenoid coil (7) as a measuring coil, in addition to a supply conduit (12) to the solenoid coil, via which a sample material can be introduced into a measuring volume (9) that is surrounded by the solenoid coil. The supply conduit (12) in the inventive probe head is configured for receiving and transporting sample containers (10). The inventive probe head permits the automatic measurement of different samples, in particular solid samples.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Probenkopf für NMR-Messungen sowie ein Verfahren zum Betrieb dieses Probenkopfes. Der Probenkopf weist einen Trägerkörper (6) auf, der eine Solenoid-Spule (7) als Messspule trägt, sowie eine Zuführung (12) zur Solenoid-Spule, über die ein Probenmaterial in ein von der Solenoid-Spule umschlossenes Messvolumen (9) einbringbar ist. Die Zuführung (12) ist beim vorliegenden Probenkopf für die Aufnahme und den Transport von Probenbehältnissen (10) ausgebildet. Der vorliegende Probenkopf ermöglicht eine automatisierte Vermessung unterschiedlicher Proben, insbesondere auch von Festkörperproben.



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Hochauflösender NMR-Probenkopf für geringe
Probenvolumina sowie Verfahren zum Betrieb

5

Technisches Anwendungsgebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Probenkopf für NMR-Messungen aus einem Trägerkörper, der eine Solenoid-Spule als Messspule trägt, sowie einer
10 Zuführung zur Solenoid-Spule, über die ein Probenmaterial in ein von der Solenoid-Spule umschlossenes Messvolumen einbringbar ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Betrieb eines derartigen Probenkopfes.

15

In der NMR-Spektroskopie wird eine Probe in einem starken statischen Grundmagnetfeld B_0 mit Hochfrequenz-Impulsen eines senkrecht zur Richtung des Grundmagnetfeldes gerichteten HF-Magnetfeldes beaufschlagt und die
20 daraufhin von der Probe abgestrahlten HF-Impulse gemessen und ausgewertet. Zur Erzeugung möglichst starker und homogener Grundmagnetfelder werden heutzutage häufig supraleitende Magnetsysteme eingesetzt. Diese Magnetsysteme sind in der Regel vertikal angeordnet und weisen eine zentrale Bohrung auf, in die die
25 anregende HF-Sende- und Empfangsspule mit der Probe eingebracht wird. Die Probe befindet sich dabei in dem von der Sende- bzw. Empfangsspule umschlossenen Messvolumen. Das System aus Probenaufnahme, Sende- und
30 Empfangsspule sowie den entsprechenden elektrischen Zuführungen, die auf oder in einem Trägerkörper angeordnet sind, wird als Probenkopf bezeichnet. Dieser Probenkopf mit der Probenaufnahme und der Sende- bzw.

Empfangsspule weist bei vielen NMR-Systemen eine an die Bohrung im supraleitenden Magneten angepasste längliche Form auf. Vor der Messung wird der Probenkopf aus der Magnetbohrung herausgenommen, ein mit dem Proben-

5 material gefülltes Probenröhrchen in die Probenaufnahme eingesetzt und der Probenkopf wieder in die Bohrung des Magneten eingeschoben. Die Probenröhrchen ragen dabei in der Regel beidseitig über das Messvolumen hinaus, so dass stets eine größere Menge an Probenmaterial

10 erforderlich ist als tatsächlich vermessen wird.

Aus der DE 41 01 473 A1 ist ein Probenkopf für die Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie bekannt, der eine automatisierte Serienmessung mehrerer Proben ermöglicht. In

15 dem vorgeschlagenen Probenkopf ist ein beidseitig geöffnetes Probenröhrchen eingespannt, das mit Zuführungen für den Zufluss und den Abfluss der flüssigen Probe in den Probenkopf verbunden ist. Durch diese Zuführungen können abschnittsweise gewisse Volumina von

20 Probenflüssigkeit in der so genannten Stop-Flow-Technik zugeführt werden. Auch eine kontinuierliche Betriebsweise des Probenkopfes ist bei dieser Druckschrift möglich. Durch eine geeignete Spannvorrichtung für das Probenröhrchen lässt sich dieses schnell auswechseln,

25 so dass der Probenkopf mit Probenröhrchen unterschiedlicher Wandstärke oder unterschiedlichen Innenvolumens betrieben werden kann, ohne den vollständigen Probenkopf auswechseln zu müssen.

Ein Nachteil dieses Probenkopfes besteht jedoch im

30 dem Einsatz einer Sattel-Messspule als HF-Sende- und Empfangsspule, da diese nur über einen Teil des von der Spule umschlossenen Volumens ein homogenes HF-Feld erzeugt. Gerade für die Untersuchung von gelösten

Substanzen ist jedoch eine sehr gute HF-Homogenität erforderlich. Ein Wechsel der Probenröhrchen kann zudem dazu führen, dass der Füllfaktor der Messspule mit dem neuen Probenröhrchen nicht oder nicht mehr optimal ist.

5 Ein weiterer Nachteil dieses bekannten Probenkopfes besteht darin, dass auch hier größere Probenmengen eingebracht werden müssen als dies für die eigentliche Messung erforderlich wäre. Bei der Vermessung unterschiedlicher Probenmaterialien ist zudem eine

10 Spülung der Zuführungen erforderlich, um eine Vermischung unterschiedlicher Proben zu vermeiden.

Aus der DE 42 34 544 C2 ist ein Probenwechselsystem für Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie bekannt, bei

15 dem als Sende- und Empfangsspule auch eine Solenoid-Spule vorgeschlagen wird, wobei dann die Spulenachse sowie das Probenröhrchen senkrecht zur Bohrung des supraleitenden Grundfeldmagneten im Probenkopf angeordnet sind. Bei dem Probenkopf dieser Vorrichtung

20 ist das Probenröhrchen ebenfalls mit entsprechenden Zuführungen für den Zufluss und den Abfluss des flüssigen Probenmaterials verbunden, so dass Messungen im Stop-Flow-Modus oder bei kontinuierlichem Durchfluss durchgeführt werden können. Auch bei diesem Probenkopf

25 ergeben sich somit hinsichtlich des minimalen Probenvolumens sowie der Messung unterschiedlicher Proben die gleichen Nachteile wie bei der vorgenannten Druckschrift. Für die Vermessung von Proben, die einen anderen Innendurchmesser des Probenröhrchens erfordern,

30 muss bei diesem System der gesamte Probenkopf ausgetauscht werden. Eine automatisierte Vermessung von Festkörperproben ist mit beiden Probenköpfen nicht möglich.

Ausgehend von diesem Stand der Technik besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einen Probenkopf sowie ein Verfahren zum Betrieb des Probenkopfes anzugeben, mit denen sich auf einfache Weise automatisierte Serienmessungen unterschiedlicher Proben auch mit sehr kleinen Probenvolumina durchführen lassen. Weiterhin soll der Probenkopf auch die automatisierte Messung von Festkörperproben sowie in einer besonderen Ausgestaltung eine einfache Optimierung des Füllfaktors bei unterschiedlichen Probenvolumina ermöglichen.

Darstellung der Erfindung

Die Aufgabe wird mit dem Probenkopf sowie dem Verfahren gemäß Patentanspruch 1 bzw. 12 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen des Probenkopfes sowie des Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche oder lassen sich aus der nachfolgenden Beschreibung und den Ausführungsbeispielen entnehmen.

Der vorliegende Probenkopf besteht in bekannter Weise aus einem Trägerkörper, der eine Solenoid-Spule als Messspule trägt, sowie einer Zuführung zur Solenoid-Spule, über die ein Probenmaterial in ein von der Solenoid-Spule umschlossenes Messvolumen einbringbar ist. Der Trägerkörper kann beispielsweise länglich ausgestaltet sein, wobei dann die Spulenachse der Solenoid-Spule vorzugsweise senkrecht zur Längsachse des Trägerkörpers ausgerichtet ist. Die Zuführung zur Solenoid-Spule ist beim vorliegenden Probenkopf für die Aufnahme und den Transport von Probenbehältnissen ausgebildet. Sie muss daher einen ausreichenden Innen-

- 5 -

durchmesser für die Aufnahme der Probenbehältnisse aufweisen. Eine derartige Zuführung kann beispielsweise rohr- oder schlauchförmig ausgebildet sein, ist durch die Solenoid-Spule hindurchgeführt und besteht

5 zumindest innerhalb der Solenoid-Spule aus einem NMR-Material. Die zu vermessende Probe wird dann in ein geeignetes Probenbehältnis eingefüllt, in der Zuführung bis in das Messvolumen transportiert, dort vermessen und anschließend wieder aus dem Messvolumen abtransportiert. Die Probenbehältnisse können dabei so gewählt

10 werden, dass sie nur die minimal für die Messung erforderliche Probenmenge aufnehmen. Der Durchmesser des Probenbehältnisses ist dabei an den Innendurchmesser der Zuführung angepasst, um einen problemlosen

15 Transport innerhalb der Zuführung zu ermöglichen.

Durch diese Ausgestaltung des Probenkopfes ist in einfacher Weise eine automatisierte Serienmessung von beliebigen Probenmaterialien möglich. So können die

20 Probenbehältnisse sowohl mit flüssigen, mit festen als auch mit gasförmigen Probenmaterialien gefüllt und diese Proben automatisiert vermessen werden. Durch Einsatz von in Zuführungsrichtung kurzen Probenbehältnissen lassen sich auch sehr kleine Proben-

25 volumina vermessen.

Vorzugsweise ist die Solenoid-Spule lösbar mit dem Trägerkörper verbunden, so dass sie jederzeit einfach auswechselbar ist. Durch diese lösbare Verbindung der

30 Solenoid-Spule mit dem Trägerkörper des Probenkopfes ist es möglich, eine Vielzahl von Solenoid-Spulen mit unterschiedlichen Durchmessern verfügbar zu halten und bei Bedarf im Probenkopf einzusetzen. Durch die

einfache Auswechselbarkeit lässt sich das Messvolumen auf einfache Weise so an die jeweils zu vermessenden Proben volumina anpassen, dass der Füllfaktor optimal ist und damit ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt wird. Der Einsatz von Solenoid-Spulen anstelle von häufig eingesetzten Helmholtz-Typ-Spulen oder Sattelspulen hat zudem den Vorteil, dass die HF-Homogenität über das Probenvolumen in der Solenoid-Spule ausgezeichnet ist. Solenoid-Spulen sind zudem einfach und kostengünstig herzustellen. In der bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Probenkopfes ist die Verbindung zwischen den Solenoid-Spulen und dem Trägerkörper als Steck-Verbindung ausgebildet, so dass der Spulen-Wechsel lediglich durch Abstecken einer Spule und Aufstecken der jeweils gewünschten anderen Spule vollzogen werden kann. Die Steck-Verbindungen bilden hierbei vorzugsweise gleichzeitig die elektrische Kontaktierung zwischen den HF-Leitungen und der Spule. Selbstverständlich lässt sich die lösbare Verbindung jedoch auch in anderer Weise, beispielsweise als Klemmverbindung realisieren.

Vorzugsweise ist die Zuführung mit einem geeigneten Transportmechanismus verbunden, der einen schrittweisen Transport der Probenbehältnisse in der Zuführung ermöglicht. Hierzu können beispielsweise vor einer Messung eine Vielzahl von zu vermessenden Probenbehältnissen hintereinander in einen entsprechenden Sammelbereich der Zuführung eingebracht werden. Mit Hilfe des Transportmechanismus wird diese Reihe von Probenbehältnissen dann schrittweise so weitertransportiert, dass sich bei jedem Schritt eines der Probenbehältnisse im Messvolumen befindet und dort

vermessen werden kann. Im nächsten Schritt wird das jeweils bereits vermessene Probenbehältnis aus dem Messvolumen transportiert und das Nachfolgende durch die Transportbewegung in das Messvolumen eingebracht.

5

Für den Transportmechanismus kommen unterschiedliche Techniken in Frage. So können die Probenbehältnisse beispielsweise mittels Luft oder einem anderen geeigneten Treibmittel in der Zuführung weitertransportiert werden. Auch ein mechanischer Schieber, der die Probenbehältnisse in der Zuführung verschiebt, ist selbstverständlich geeignet.

Durch diese Ausgestaltung des vorliegenden Probenkopfes lässt sich eine automatisierte Messung vieler Proben, insbesondere auch von Feststoffproben, im Routinebetrieb von Großlaboratorien durchführen. Durch geeignete Wahl der Größe der Probenbehältnisse lassen sich auch sehr kleine Probenvolumina vermessen, die vorzugsweise an die Größe des Messvolumens angepasst sind, und so die Kosten für das Probenmaterial reduzieren. Durch die Verwendung von kleinen Probenbehältnissen, die hintereinander in die Zuführung eingebracht werden können, wird auf vorteilhafte Weise eine Vermessung unterschiedlicher Proben in schnellem Wechsel ermöglicht, ohne hierfür die Zuführungen aufwendig spülen zu müssen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels in Verbindung mit den Zeichnungen ohne Beschränkung des allgemeinen

Erfindungsgedankens nochmals kurz erläutert. Hierbei zeigen:

5 Fig. 1 eine prinzipielle Darstellung des
 Einsatzes eines NMR-Probenkopfes in
 einem supraleitenden Grundfeldmagneten;

10 Fig. 2 ein Beispiel für die Ausgestaltung des
 Probenkopfes gemäß der vorliegenden
 Erfindung in einer Teilansicht; und

15 Fig. 3 ein Beispiel für den Verlauf der
 Zuführungen beim Probenkopf der
 vorliegenden Erfindung.

Wege zur Ausführung der Erfindung

Fig. 1 zeigt beispielhaft eine typische Anordnung für die NMR-Spektroskopie mit einem supraleitenden Grundfeldmagneten 1. Dieser supraleitende Grundfeld-
20 magnet 1 ist vertikal in einem Dewar-Gefäß 2 angeordnet und weist eine zentrale Bohrung 3 für das Einbringen der zu vermessenden Probe auf. In dieser Bohrung 3 herrscht ein sehr homogenes statisches Magnetfeld B_0 , dessen Richtung in der Figur angedeutet ist. Zur
25 Vermessung einer Probe wird diese einem Probenkopf 4 zugeführt, der in die Bohrung des Grundfeldmagneten 1 eingeführt wird. Dies ist in der Fig.1 schematisch mit dem Doppelpfeil angedeutet. Der Probenkopf 4 weist an seinem aus dem Grundfeldmagneten 1 herausstehenden Ende
30 entsprechende Anschlüsse 5 für die HF-Versorgung der integrierten Sende- und Empfangsspule bzw. für die Weiterleitung der empfangenen Signale auf. Ein derartiger Probenkopf 4 beinhaltet in der Regel eine

Anpassungsschaltung zur Anpassung des Probenkopfes auf den üblichen Eingangswiderstand von $50\ \Omega$ am Eingang des Probenkopfes sowie einen mit der Messspule verbundenen Leitungsresonator, der an die Sendefrequenz angepasst ist. Diese Komponenten sind nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung und daher im vorliegenden Ausführungsbeispiel auch nicht explizit gezeigt. Sie können in der dem Fachmann bekannten Weise wie bei anderen bekannten Probenköpfen ausgebildet sein.

10

Fig. 2 zeigt ein Beispiel einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Probenkopfes im Massstab von annähernd 1:1, wobei in dieser Darstellung nur der vordere Bereich des Probenkopfes 4 dargestellt ist. In diesem vorderen Bereich, der sich bei der Messung im Zentrum der Bohrung 3 des supraleitenden Grundfeldmagneten 1 befindet, ist der Trägerkörper 6 des Probenkopfes 4 zu erkennen, auf den eine Solenoid-Spule 7 aufgesteckt ist. Die Steck-Verbindung 8 ist in dieser Figur lediglich schematisch angedeutet. Das von der Solenoid-Spule 7 umschlossene Messvolumen 9 wird durch den Durchmesser der Spule 7 sowie deren Längserstreckung festgelegt. Zur Veränderung der Dimensionen dieses Messvolumens 9 lässt sich ein Satz von mehreren Solenoid-Spulen 7 mit unterschiedlichen Längen und Durchmessern bereithalten, die sich in gleicher Weise auf den Trägerkörper 6 aufstecken lassen. Auf diese Weise lässt sich die Solenoid-Spule 7 am Probenkopf 4 jederzeit einfach austauschen und zur Erzielung eines optimalen Füllfaktors jeweils an die Dimensionen der Probenvolumina anpassen.

30

- 10 -

Die Probenmaterialien werden in Probenbehältnisse 10 eingefüllt, die im vorliegenden Beispiel aus kurzen Röhrchen aus einem die NMR-Messung nicht störenden Material bestehen und mit einem Stopfen 11, beispielsweise aus Teflon, wasser- und luftdicht verschlossen werden. Zum Transport dieser Probenbehältnisse 10 wird im vorliegenden Beispiel ein Rohr bzw. Schlauch 12 eines geeigneten Durchmessers durch die Solenoid-Spule 7 geführt, in dem die Probenbehältnisse 10 transportiert werden können. Diese Ausgestaltung ermöglicht es, eine große Anzahl von Probenbehältnissen 10 mit verschiedenen Proben in den Schlauch 12 einzuführen und nach jeder Messung einer speziellen Probe, d.h. einer Probe in einem der Probenbehältnisse 10, das Probenbehältnis 10 durch einen Luftstrom aus der Solenoid-Spule 7 zu befördern und die nächste Probe im jeweiligen Probenbehältnis 10 einzubringen. Als Transportmittel kann auch eine Flüssigkeit verwendet werden, um beispielsweise eine Suszeptibilitäts-Anpassung im Messvolumen 9 zu erreichen.

Diese Möglichkeit des automatischen Probenwechsels ist im Vergleich zu herkömmlichen Probenwechslern, die einzelne NMR-Röhrchen vertikal in den NMR-Probenkopf einführen, wesentlich kostengünstiger und robuster. Insbesondere lassen sich bei der vorliegenden Ausgestaltung des Probenkopfes bzw. dem vorliegenden Verfahren mehrere Probenbehältnisse 10 mit unterschiedlichen Proben in einen entsprechenden Sammelabschnitt 14 des Schlauches 12 einführen, von dem aus die Probenbehältnisse 10 zur Messung dann schrittweise durch das Messvolumen 9 transportiert werden.

- 11 -

Fig. 3 zeigt beispielhaft einen Verlauf des Rohres bzw. Schlauches 12 des Probenkopfes 4, wobei die Solenoid-Spule 7 am vorderen Ende des Probenkopfes 4 angedeutet ist. Der Schlauch 12 ist mit einer

5 Transportvorrichtung 13 verbunden, die die in einem Sammelabschnitt 14 zwischen der Transportvorrichtung 13 und dem Probenkopf 4 zunächst hintereinander eingebrachten Probenbehältnisse 10 zur Messung durch das Messvolumen des Probenkopfes 4 transportiert. Der

10 Probenkopf 4 muss hierzu nicht aus der Bohrung 3 des supraleitenden Grundfeldmagneten 1 herausgenommen werden. Die bereits vermessenen Proben werden am anderen Ende des Schlauches 12 in eine entsprechende Sammelstation 15 ausgegeben.

BEZUGSZEICHENLISTE

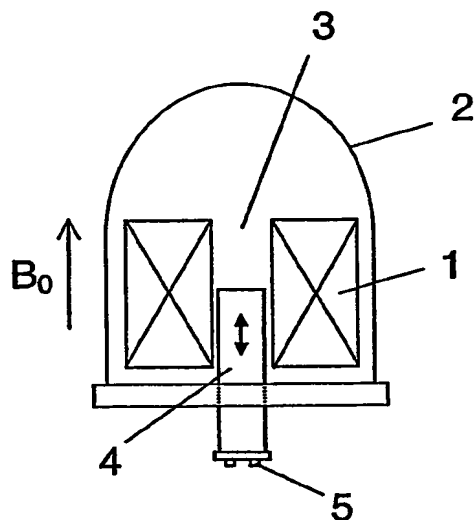
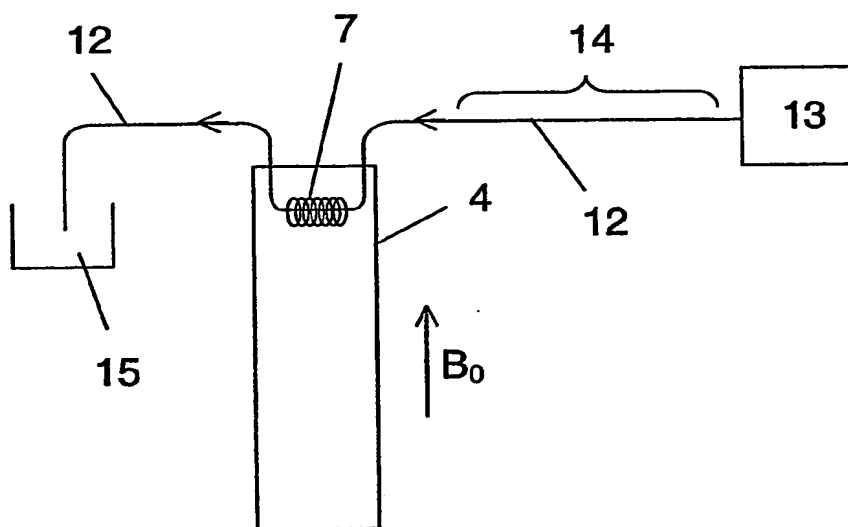
1	Supraleitender Grundfeldmagnet
2	Dewar-Gefäß
3	Bohrung im Grundfeldmagneten
4	Probenkopf
5	Anschlüsse des Probenkopfes
6	Trägerkörper
7	Solenoid-Spule
8	Steck-Verbindung
9	Messvolumen
10	Probenbehältnisse
11	Stopfen
12	Rohr bzw. Schlauch
13	Transportvorrichtung
14	Sammelstrecke
15	Sammelstation

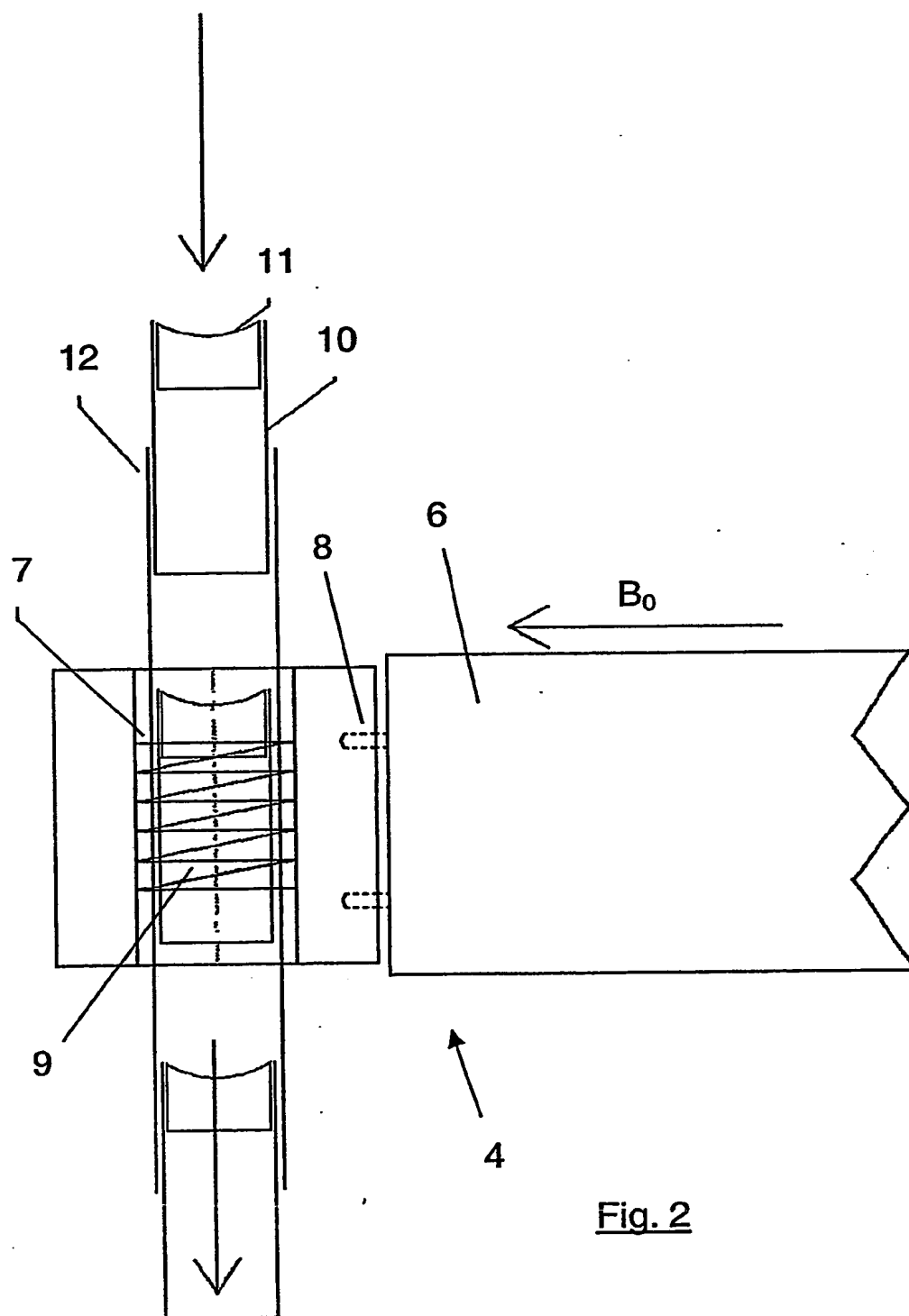
Patentansprüche

1. Probenkopf für NMR-Messungen aus einem Träger-
körper (6), der eine Solenoid-Spule (7) als
Messspule trägt, sowie einer Zuführung (12) zur
5 Solenoid-Spule (7), über die ein Probenmaterial in
ein von der Solenoid-Spule (7) umschlossenes
Messvolumen (9) einbringbar ist,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) für die Aufnahme und den
10 Transport von Probenbehältnissen (10) ausgebildet
ist.
2. Probenkopf nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Solenoid-Spule (7) lösbar mit dem
Trägerkörper (6) verbunden ist.
3. Probenkopf nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass die lösbare Verbindung zwischen dem
Trägerkörper (6) und der Solenoid-Spule (7) als
Steckverbindung (8) ausgebildet ist.
4. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) für die Aufnahme von
mehreren hintereinander angeordneten Proben-
behältnissen (10) ausgebildet ist.

5. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) mit einem Transport-
mechanismus (13) verbunden ist, der einen
schrittweisen Transport der Probenbehältnisse (10)
in der Zuführung (12) ermöglicht.
6. Probenkopf nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Transportmechanismus (13) den Transport
durch Einpressen von Luft oder anderen Treib-
mitteln in die Zuführung (12) ausführt.
7. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Probenbehältnisse (10) so dimensioniert
sind, dass sie vollständig in das Messvolumen (9)
einbringbar sind.
8. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Probenbehältnisse (10) für die Aufnahme
eines maximalen Probenvolumens von ≤ 1 ml
ausgebildet sind.
9. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) von einer Aufnahmeöffnung
des Probenkopfes (4) für die Probenbehältnisse
(10) vollständig durch das Messvolumen (9)
hindurch bis zu einer Ausgabeöffnung des
Probenkopfes (4) für die Probenbehältnisse (10)
geführt ist.

10. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) rohr- oder schlauchförmig
ausgebildet ist.
11. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit
mehreren Solenoid-Spulen (7) unterschiedlicher
Größe, die wechselseitig mit dem Trägerkörper (6)
verbindbar sind.
12. Verfahren zum Betrieb eines Probenkopfes nach
einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das
Probenmaterial in ein Probenbehältnis (10)
eingefüllt, das Probenbehältnis (10) in die
Zuführung (12) eingebracht, in der Zuführung (12)
zum Messvolumen (9) transportiert und nach der
Messung über die Zuführung (12) wieder aus dem
Messvolumen (9) abtransportiert wird.
13. Verfahren Anspruch 12, bei dem das Probenbehältnis
(10) mit einem Treibmittel in der Zuführung (12)
transportiert wird.
14. Verfahren Anspruch 12 oder 13, bei dem mehrere
Probenbehältnisse (10) mit dem gleichen oder mit
unterschiedlichen Probenmaterialien zunächst
hintereinander in die Zuführung (12) eingebracht
und anschließend gemeinsam in der Zuführung (12)
schrittweise transportiert werden, um sie
nacheinander zu vermessen.

Fig. 1Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/DE 03/02184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01R33/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01R G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, MEDLINE, EMBASE, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 146 166 A (BARTUSKA VICTOR J) 8 September 1992 (1992-09-08) column 4, line 42 - line 47 column 5, line 67 -column 7, line 19 ---	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 3 512 078 A (HALL HUGH J) 12 May 1970 (1970-05-12) column 1, line 57 - line 67 column 3, line 67 -column 4, line 75 ---	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 5 420 508 A (SMITH THOMAS B) 30 May 1995 (1995-05-30) column 5, line 37 -column 8, line 14 ---	1,4-7,9, 10,12,13
A	US 5 237 276 A (CORY DAVID G) 17 August 1993 (1993-08-17) figures 2,5A-5D --- -/--	1,4-7, 10,12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2003

Date of mailing of the international search report

06/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Skalla, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02184

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 42 34 544 A (BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK) 21 April 1994 (1994-04-21) column 4, line 55 - line 58 column 9, line 60 -column 10, line 14 -----</p>	1-3,8,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE 03/02184

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5146166	A	08-09-1992	NONE	
US 3512078	A	12-05-1970	DE 1773505 A1 FR 1571590 A GB 1182076 A	02-03-1972 20-06-1969 25-02-1970
US 5420508	A	30-05-1995	AU 7870794 A CA 2170040 A1 WO 9508776 A1	10-04-1995 30-03-1995 30-03-1995
US 5237276	A	17-08-1993	US 5200702 A EP 0516111 A1 EP 0502444 A2	06-04-1993 02-12-1992 09-09-1992
DE 4234544	A	21-04-1994	DE 4234544 A1 DE 59308538 D1 EP 0592816 A1 US 5397989 A	21-04-1994 18-06-1998 20-04-1994 14-03-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat Aktzeichen

PCT/DE 03/02184

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G01R33/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G01R G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX, MEDLINE, EMBASE, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 146 166 A (BARTUSKA VICTOR J) 8. September 1992 (1992-09-08) Spalte 4, Zeile 42 - Zeile 47 Spalte 5, Zeile 67 - Spalte 7, Zeile 19	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 3 512 078 A (HALL HUGH J) 12. Mai 1970 (1970-05-12) Spalte 1, Zeile 57 - Zeile 67 Spalte 3, Zeile 67 - Spalte 4, Zeile 75	1,4-7,9, 10,12-14
X	US 5 420 508 A (SMITH THOMAS B) 30. Mai 1995 (1995-05-30) Spalte 5, Zeile 37 - Spalte 8, Zeile 14	1,4-7,9, 10,12,13
A	US 5 237 276 A (CORY DAVID G) 17. August 1993 (1993-08-17) Abbildungen 2,5A-5D	1,4-7, 10,12-14

	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Skalla, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati Aktenzeichen

PCT/DE 03/02184

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 42 34 544 A (BRUKER ANALYTISCHE MESSTECHNIK) 21. April 1994 (1994-04-21) Spalte 4, Zeile 55 - Zeile 58 Spalte 9, Zeile 60 -Spalte 10, Zeile 14 -----</p>	1-3,8,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Pat. Zeichen

PCT/DE 03/02184

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5146166	A	08-09-1992	KEINE		
US 3512078	A	12-05-1970	DE	1773505 A1	02-03-1972
			FR	1571590 A	20-06-1969
			GB	1182076 A	25-02-1970
US 5420508	A	30-05-1995	AU	7870794 A	10-04-1995
			CA	2170040 A1	30-03-1995
			WO	9508776 A1	30-03-1995
US 5237276	A	17-08-1993	US	5200702 A	06-04-1993
			EP	0516111 A1	02-12-1992
			EP	0502444 A2	09-09-1992
DE 4234544	A	21-04-1994	DE	4234544 A1	21-04-1994
			DE	59308538 D1	18-06-1998
			EP	0592816 A1	20-04-1994
			US	5397989 A	14-03-1995

Translation

27-05

520163

PCT/DE2003/002184

PATENT COOPERATION TREATY



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 102318PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE2003/002184	International filing date (day/month/year) 01 July 2003 (01.07.2003)	Priority date (day/month/year) 05 July 2002 (05.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G01R 33/30		
Applicant FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 02 February 2004 (02.02.2004)	Date of completion of this report 09 July 2004 (09.07.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International Application No.

PCT/DE2003/002184

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-12, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____,

pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. 1-14, filed with the letter of 07 June 2004 (07.06.2004),

Nos. _____, filed with the letter of _____.

☒ the drawings, sheets/fig 1/2-2/2, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/DE 03/02184

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1.1 Reference is made to the following search report citations:

D1: US-A-5 146 166

D2: US-A-3 512 078

D3: US-A-5 420 508

D4: DE-A-42 34 544

1.2 Novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and (3))
of claims 1-14:

The invention relates to a sample head for NMR measurements.

Prior art: Numerous magnet systems for NMR measurements have a hole running parallel to a base magnetic field for accommodating sample heads. Such a system is disclosed, for example, in D4, figure 1 (system 33). Such magnet systems can be equipped with HF saddle coils or HF solenoid coils - see D4, column 4, lines 51-58.

The sample head as per the invention differs from this prior art in that the supply conduit to the solenoid coils for the accommodation and transportation of sample containers runs through the measuring volume.

This has the advantageous effect of enabling automated series of measurements of different samples to be carried out and thus solves the problem that, in a through-flow measurement system as per D4, the measurement of samples requiring a different internal diameter of the sample tube necessitates the exchange of the entire sample head.

The proposed solution is not obvious from the known prior art:

Document D2 discloses:

- a sample head for NMR measurements (see figure 2) comprising a support element (29, 55) supporting a solenoid coil (19) as a measuring coil, and a supply conduit (see upper part of the supply tube 2) to the solenoid coil via which sample material (1) can be introduced into a measuring volume enclosed by the solenoid coil, the supply conduit being designed for accommodating and transporting sample containers (see figure 4 and corresponding description).

The samples are supplied via a hole running perpendicular to the base magnetic field. The sample head is not suitable for magnet systems in which the hole runs parallel to the base magnetic field. In addition, the supply conduit is not designed for transporting the sample containers through the measuring volume, but ends at the measuring volume. Consequently, the sample head as per the invention is suggested neither by D2 alone nor by any possible combination with other magnet systems in which the hole runs parallel to the base magnetic field.

The same applies with respect to document D3 - see figure 1 and corresponding description. Although samples are passed through the measuring volume (sample containers can

also be used), this appears to be done perpendicularly to the base magnetic field, since the samples are transported on a straight path and the coil in question appears to be a solenoid coil.

Document D1 discloses:

- a sample head for NMR measurements (see figure 1) comprising a support element ("guide tube" 3) with a measuring device (12) and a supply conduit (see upper and lower part of the guide tube) to the measuring device, via which sample material can be introduced into a measuring volume that is enclosed by the measuring device, the supply conduit being designed for accommodating and transporting sample containers (2).

According to figures 1 and 2, the measuring device appears to have a solenoid coil. The provision of a solenoid Rf coil, at least, is common practice - cf. D2, figure 2. This means, however, that the samples are conveyed perpendicularly to the base magnetic field.

In spectrometers with a hole which runs parallel to the base magnetic field (as in the present case), the sample head is supplied vertically from below. A sample head as per D1 which is, moreover, based on the supply of the samples by gravity could not be accommodated in the spectrometers in question without considerable modification being required (which would exceed the norm in the art).

Consequently, claim 1 meets the novelty and inventive step requirements. The same applies to claims 2-14, which define only additional features.

Translation

of the applicable passages and the text of the International Preliminary Examination Report issued by the European Patent Office on July 09, 2004

TREATY ON THE INTERNATIONAL COOPERATION IN THE FIELD OF INTELLECTUAL PROPERTY PCT INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT (Article 36 and Rule 70 PCT)

Applicant's or Attorney's File Number: 102318PCT		Further Procedure	cf. communication about the transmission of the international preliminary examination report
International File No. PCT/EP03/02184	International Filing Date (day/month year) 01/07/2003	Priority Date (day/month/year) 05/07/2002	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC GO1R33/30			
Applicant FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ... et al.			
<p>1. This international preliminary examination report has been established by the authority entrusted with the international preliminary examination and is communicated to the Applicant pursuant to Article 36.</p> <p>2. This REPORT encompasses a total of 5 sheets, including this cover sheet.</p> <p>X Moreover, this report is accompanied by ANNEXES; these are sheets containing descriptions, claims and/or drawings which have been amended and which constitute the basis of this report, and/or sheets containing corrections made before this authority (cf. Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Guidelines relating to PCT).</p> <p>These Annexes encompass a total of 4 sheets.</p>			
<p>3. This report contains particulars in relation to the following items:</p> <p>I X basis of the report</p> <p>V X findings established pursuant to Article 35(2) in terms of novelty, inventive step and industrial applicability; documents and explanations in support of these findings</p>			
Filing date of the request 02/02/2004		date of completion of this report July 07, 2004	
Name and address of the authority entrusted with the international preliminary examination: European Patent Office D-80298 Muenchen		Officer in Charge of the Case Skalla, J.	

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
OFFICE ACTION IN WRITING - SUPPLEMENTARY SHEET**

International File Number

PCT/DE 03/02184

I. Basis of the Office Action

1. This Office Action has been prepared on the basis defined below (*substitute sheets submitted to the filing Office upon a request pursuant to Article 14 are considered as „filed originally“ for the purposes of the present Report and are not annexed thereto because they do not contain any amendments.*):

Description, pages:

1 – 12 as filed originally

Patent Claims, Nos.:

1 – 14 received on June 09, 2004 with the letter of June 07, 2004

Drawings, Sheets:

1/2- 2/2 as filed originally

V. Findings established pursuant to Rule 66.2(a)(II) in terms of novelty, inventive step and industrial applicability; documents and explanations in support of these findings

1. Findings

Novelty (N)	Yes:	Claims 1 - 14
	No:	Claims
Inventive step (IS)	Yes:	Claims 1 - 14
	No:	
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims 1 - 14
	No:	Claims

2. Documents and explanations:

cf. Supplementary Sheet

1. In relation to Item V: comments under Art. 35(2) PCT

1.1 Reference is made to the following documents quoted in the search report:

D1: US-A-5 146 166;

D2: US-A-3 512 078;

D3: US-A-5 420 508;

D4: DE-A-42 34 544.

1.2 Novelty and inventive step (Art. 33(2)(3) PCT) of the Claims 1 to 14:

The invention relates to a probe head for NMR measurements.

Prior art: Numerous magnetic systems for NMR measurements comprise a bore extending in parallel with a base magnetic field for receiving probe heads. Such a system is disclosed, for instance, in D4, Fig. 1 (system 33). Such magnetic systems may be equipped with HF saddle coils or HF solenoid coils; cf. D4, lines 51 to 58 in column 4.

The inventive probe head is distinguished from this prior art by the provision that the feed line to the solenoid coil is configured for receiving and conveying sample containers through the measuring volume.

This entails the expedient effect that automated serial measurements can be performed on different samples, solving thus the problem that in a flow-metering system according to D4 the entire probe head must be exchanged for the measurement of samples requiring another internal diameter of the small sample tube.

The proposed solution cannot be derived from the known prior art in a self-suggesting manner:

Document D2 discloses

a probe head for NMR measurements (cf. Fig. 2) consisting of a support body (29, 55) carrying a solenoid coil (19) as measuring coil, as well as of a feed line (cf. upper part of the guiding tube 2) to the solenoid coil, via which a sample material (1) can be introduced into a measuring volume surrounded by the solenoid coil, with the feed line being configured for receiving and conveying sample containers (cf. Fig. 4 and the corresponding parts of the description).

The samples are supplied via a bore extending orthogonally on the base magnetic field. The probe head is not suitable for magnetic systems wherein the bore extends in parallel with the base magnetic field. Moreover, the feed line is not configured for conveying the sample containers through the measuring volume but it rather ends at the measuring volume. As a consequence, the inventive probe head is not anticipated - neither by document D2 alone nor by a possible combination with other magnetic systems in which the bore extends in parallel with the base magnetic field.

The same applies in relation to document D3; cf. Fig. 1 and the corresponding passage in the description. It is true that samples are passed through the measuring volume (with the possibility to use also sample containers as well), but this movement seems to be performed in a direction orthogonal on the base magnetic field because the samples are conveyed along a straight trajectory and the used coil seems to be a solenoid coil.

Document D1 discloses

a probe head for NMR-measurements (cf. Fig. 1) consisting of a support body ("guide tube" 3), a measuring device (12) as well as a feed line (cf. the upper and lower parts of the guide tube) to the measuring device, via which a sample material can be introduced into a measuring volume surrounded by the measuring device, with the feed line being configured for receiving and conveying sample containers (2).

According to Figs. 1 and 2, the measuring device seems to comprise a solenoid coil. At least the attachment of a solenoid HF coil would be common; cf. Fig. 2 in D2. This means, however, that the samples are conveyed orthogonally on the base magnetic field.

In the case of spectrometers provided with a bore extending in parallel with the base magnetic field (as in the present case), the probe head is supplied vertically from below. A probe head according to D1, which is additionally based on sample feed by gravity, could not be accommodated in the mentioned spectrometers without extensive modifications (going beyond the scope usual in the art).

As a consequence, Claim 1 satisfies the requirements regarding novelty and inventive step. The same applies to the Claims 2 to 14 that define only additional features.

Patent Claims

1. Probe head for NMR measurements in a magnetic system, comprising a bore extending in parallel with a base magnetic field for receiving the probe head, wherein the probe head consists of support body (6) carrying a solenoid coil (7) as measuring coil, as well as of a feed line (12) towards the solenoid coil (7) via which a sample material can be introduced into a measuring volume (9) surrounded by said solenoid coil (7),
5 characterised in
that said feed line (12) is configured for receiving and conveying sample containers (10) through said measuring volume.
- 10 2. Probe head according to Claim 1,
characterised in
that said solenoid coil (7) is detachably connected to said support body (6).
- 15 3. Probe head according to Claim 2,
characterised in
that said detachable connection is configured between said support body (6) and said solenoid coil (7) as plug-and-socket connector (8).
- 20 4. Probe head according to any of the Claims 1 to 3,
characterised in
that said feed line (12) is configured for receiving several sample containers (10) disposed in succession.
- 25 5. Probe head according to any of the Claims 1 to 4,
characterised in
that said feed line (12) is connected to a conveying mechanism (13) that permits stepwise conveyance of said sample containers (10) in said feed line (12).

6. Probe head according to Claim 5,
characterised in
that said conveying mechanism (13) realises the transport by pressing in air
or other propelling agents into said feed line (12).

5

7. Probe head according to any of the Claims 1 to 6,
characterised in
that the probe head comprises sample containers (10) that are so dimensioned that they can be completely introduced into said measuring volume
(9).

10

8. Probe head according to any of the Claims 1 to 6,
characterised in
that the probe head comprises sample containers (10) that are configured for
receiving a maximum sample volume of ≤ 1 ml.

15

9. Probe head according to any of the Claims 1 to 8,
characterised in
that said feed line (12) is passed from a receiving opening of said probe
head (4) for said sample containers (10) completely through said measuring
volume (9) up to a discharge opening of said probe head (4) for said sample
containers (10).

20

10. Probe head according to any of the Claims 1 to 9,
characterised in
that said feed line (12) presents a tubular configuration.

25

11. Probe head according to any of the Claims 1 to 10, comprising several solenoid coils (7) of different size, which can be connected to said support body
(6) in alternation.

30

12. Method of operating a probe head according to any of the Claims 1 to 10, wherein the sample material is charged into a sample container (10), said sample container (10) is introduced into said feed line (12), is conveyed in said feed line (12) along a conveying direction to said measuring volume (9) and is conveyed, after measurement, again via said feed line (12) along the same conveying direction out of said measuring volume (9).

13. Method according to Claim 12, wherein said sample container (10) is conveyed by means of a propelling agent in said feed line (12).

14. Method according to Claim 12 or 13, wherein several sample containers (10) with the same or with different sample materials are initially introduced in succession into said feed line (12) and are subsequently conveyed together in steps in said feed line (12) for measuring them in succession.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESEN

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 12 JUL 2004

WIPO

PCT



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 102318PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 03/02184	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 01.07.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 05.07.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK G01R33/30		
Anmelder FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER...et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 4 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Bescheids
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 02.02.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.07.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Skalla, J Tel. +49 89 2399-2252 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*

Beschreibung, Seiten

1-12 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-14 eingegangen am 09.06.2004 mit Schreiben vom 07.06.2004

Zeichnungen, Blätter

1/2-2/2 in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 03/02184

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

siehe Beiblatt

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ja: Ansprüche 1-14
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ja: Ansprüche: 1-14
	Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

1. Zu Punkt V: Stellungnahme unter Art. 35(2) PCT

1.1 Es wird auf folgende im Recherchenbericht genannte Dokumente Bezug genommen:

D1: US-A-5 146 166;

D2: US-A-3 512 078;

D3: US-A-5 420 508;

D4: DE-A-42 34 544.

1.2 Neuheit und erfinderische Tätigkeit (Art. 33(2)(3) PCT) der Ansprüche 1-14:

Die Erfindung betrifft einen Probenkopf für NMR-Messungen.

Stand der Technik: Zahlreiche Magnetsysteme für NMR-Messungen weisen eine parallel zu einem Grundmagnetfeld verlaufende Bohrung für die Aufnahme von Probenköpfen auf. Solch ein System ist beispielsweise in der D4, Fig. 1 (System 33) offenbart. Solche Magnetsysteme können mit HF-Sattelspulen oder HF-Solenoidspulen ausgestattet sein, siehe D4, Sp. 4, Z. 51-58.

Der erfindungsgemässe Probenkopf unterscheidet sich von diesem Stand der Technik dadurch, dass die Zuführung zur Solenoid-Spule für die Aufnahme und den Transport von Probenbehältnissen durch das Messvolumen hindurch ausgebildet ist.

Dies hat den vorteilhaften Effekt, dass automatisierte Serienmessungen unterschiedlicher Proben durchgeführt werden und löst damit das Problem, dass bei einem Durchflussmesssystem gemäss D4 für die Vermessung von Proben, die einen anderen Innendurchmesser des Probenröhrchens erfordern, der gesamte Probenkopf ausgetauscht werden muss.

Die vorgeschlagene Lösung ergibt sich aus dem bekannten Stand der Technik nicht in naheliegender Weise:

Dokument D2 offenbart einen Probenkopf für NMR-Messungen (siehe Fig. 2) aus einem Trägerkörper (29, 55), der eine Solenoid-Spule (19) als Messspule trägt, sowie einer Zuführung (siehe oberen Teil des Führungsrohrs 2) zur Solenoid-spule, über die ein Probenmaterial (1) in ein von der Solenoid-Spule umschlossenes Messvolumen einbringbar ist, wobei die Zuführung für die Aufnahme und den Transport von Probenbehältnissen (siehe Fig. 4 und korrespondierende Beschreibung) ausgebildet ist.

Die Zuführung der Proben erfolgt über eine senkrecht zum Grundmagnetfeld verlaufende Bohrung. Der Probenkopf ist nicht für Magnetsysteme geeignet, bei denen die Bohrung parallel zum Grundmagnetfeld verläuft. Ausserdem ist die Zuführung nicht für den Transport der Probenbehältnisse durch das Messvolumen hindurch ausgebildet, sondern endet am Messvolumen. Folglich ist der erfindungsgemässe Probenkopf weder durch D2 alleine noch durch eine etwaige Kombination mit anderen Magnetsystemen, bei denen die Bohrung parallel zum Grundmagnetfeld verläuft, nahegelegt.

Das gleiche gilt in bezug auf Dokument D3, siehe Fig. 1 und korrespondierende Beschreibung. Zwar werden Proben durch das Messvolumen hindurchgeführt (wobei auch Probenbehältnisse verwendet werden könnten), jedoch scheint dies senkrecht zum Grundmagnetfeld zu erfolgen, da die Proben auf einer geradlinigen Bahn befördert werden und die verwendete Spule eine Solenoidspule zu sein scheint.

Dokument D1 offenbart

einen Probenkopf für NMR-Messungen (siehe Fig. 1) aus einem Trägerkörper ("guide tube" 3), mit einer Messvorrichtung (12), sowie einer Zuführung (siehe oberen und unteren Teil des Führungsrohrs) zur Messvorrichtung, über die ein Probenmaterial in ein von der Messvorrichtung umschlossenes Messvolumen einbringbar ist, wobei die Zuführung für die Aufnahme und den Transport von Probenbehältnissen (2) ausgebildet ist.

Gemäss Fig. 1 und 2 scheint die Messvorrichtung eine Solenoidspule aufzuweisen. Zumindest wäre die Anbringung einer Solenoid-Rf-Spule Gang und Gäbe, vgl. mit D2, Fig. 2. Das bedeutet jedoch, dass die Proben senkrecht zum Grundmagnetfeld befördert werden.

Bei Spektrometern mit einer Bohrung, die parallel zum Grundmagnetfeld verläuft (wie im vorliegenden Fall), wird der Probenkopf vertikal von unten zugeführt. Ein Probenkopf gemäss D1, welcher obendrein auf einer Zuführung der Proben durch Schwerkraft beruht, liesse sich nicht ohne umfangreiche (und das fachübliche Mass übersteigende) Abänderungen in den genannten Spektrometern unterbringen.

Folglich erfüllt Anspruch 1 die Erfordernisse bezüglich Neuheit und erfinderischer Tätigkeit. Gleiches gilt für die Ansprüche 2-14, welche nur zusätzliche Merkmale definieren.

Neue Patentansprüche

1. Probenkopf für NMR-Messungen in einem Magnet-
system, das eine parallel zu einem Grundmagnetfeld
verlaufende Bohrung für die Aufnahme des
5 Probenkopfes aufweist, wobei sich der Probenkopf
aus einem Trägerkörper (6), der eine Solenoid-
Spule (7) als Messspule trägt, sowie einer
Zuführung (12) zur Solenoid-Spule (7), über die
ein Probenmaterial in ein von der Solenoid-Spule
10 (7) umschlossenes Messvolumen (9) einbringbar ist,
zusammen setzt,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) für die Aufnahme und den
Transport von Probenbehältnissen (10) durch das
15 Messvolumen (9) hindurch ausgebildet ist.
2. Probenkopf nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Solenoid-Spule (7) lösbar mit dem
20 Trägerkörper (6) verbunden ist.
3. Probenkopf nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die lösbare Verbindung zwischen dem
25 Trägerkörper (6) und der Solenoid-Spule (7) als
Steckverbindung (8) ausgebildet ist.
4. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Zuführung (12) für die Aufnahme von

mehreren hintereinander angeordneten Probenbehältnissen (10) ausgebildet ist.

5. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) mit einem Transport-
mechanismus (13) verbunden ist, der einen
schrittweisen Transport der Probenbehältnisse (10)
in der Zuführung (12) ermöglicht.
- 10 6. Probenkopf nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Transportmechanismus (13) den Transport
durch Einpressen von Luft oder anderen Treib-
15 mitteln in die Zuführung (12) ausführt.
7. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Probenkopf Probenbehältnisse (10)
20 umfasst, die so dimensioniert sind, dass sie
vollständig in das Messvolumen (9) einbringbar
sind.
8. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass der Probenkopf Probenbehältnisse (10)
umfasst, die für die Aufnahme eines maximalen
Probenvolumens von ≤ 1 ml ausgebildet sind.
- 30 9. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Zuführung (12) von einer Aufnahmeöffnung
des Probenkopfes (4) für die Probenbehältnisse

(10) vollständig durch das Messvolumen (9) hindurch bis zu einer Ausgabeöffnung des Probenkopfes (4) für die Probenbehältnisse (10) geführt ist.

5

10. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zuführung (12) rohr- oder schlauchförmig ausgebildet ist.

10

11. Probenkopf nach einem der Ansprüche 1 bis 10 mit mehreren Solenoid-Spulen (7) unterschiedlicher Größe, die wechselseitig mit dem Trägerkörper (6) verbindbar sind.

15

12. Verfahren zum Betrieb eines Probenkopfes nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem das Probenmaterial in ein Probenbehältnis (10) eingefüllt, das Probenbehältnis (10) in die Zuführung (12) eingebracht, in der Zuführung (12) in einer Transportrichtung zum Messvolumen (9) transportiert und nach der Messung über die Zuführung (12) in der gleichen Transportrichtung wieder aus dem Messvolumen (9) abtransportiert wird.

20

25

13. Verfahren Anspruch 12, bei dem das Probenbehältnis (10) mit einem Treibmittel in der Zuführung (12) transportiert wird.

30

14. Verfahren Anspruch 12 oder 13, bei dem mehrere Probenbehältnisse (10) mit dem gleichen oder mit unterschiedlichen Probenmaterialien zunächst

- 16 -

hintereinander in die Zuführung (12) eingebracht
und anschließend gemeinsam in der Zuführung (12)
schrittweise transportiert werden, um sie
nacheinander zu vermessen.

5